Tulane Medical Library

Über

Hydrazin-, Hydrazo-

und

Semicarbazidderivate

der

Propionsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

James R. Bailey

aus Austin, Texas (U. S. A.).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Über

Hydrazin-, Hydrazo-

und

Semicarbazidderivate

der

Propionsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

James R. Bailey

aus Austin, Texas (U. S. A.).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153721_0287

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger und anregender Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Bei einem in der „University of Texas“ ausgeführten Teil dieser Arbeit hatte ich der Hilfe der Herren Studenten S. F. Acree und H. B. Decherd mich zu erfreuen. An den betreffenden Stellen findet sich diese gemeinschaftliche Arbeit bezeichnet.

Einleitung.

Im Laufe der von Thiele und Stange und späterhin von Thiele und Heuser angestellten Untersuchungen wurde eine Anzahl Derivate der Hydrazin-, Hydrazo- und Semicarbazid-isobuttersäure entdeckt.[1]) Nachstehende Arbeit wurde unternommen in der Hoffnung, dass es gelingen werde, die entsprechenden α-Derivate der Propionsäure darzustellen. Die zur Gewinnung dieser Substanzen benützten Methoden waren in der Regel denjenigen ähnlich, welche Thiele und seine Schüler bei der Darstellung der Iso-buttersäureverbindungen anwandten, obgleich die Ausbeuten im Gegensatze zu denjenigen, welche Thiele und Heuser erzielten, in der Hydrazoreihe der Propionsäure sehr gering waren.

Durch Einwirkung von Blausäure auf Acetonsemicarbazon erhielten Thiele und Stange Carbonamidhydrazo-i-butyronitril.

$$NH_2CONHN:C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + HCN = NH_2CONHNHC\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\|\\CN\end{matrix},$$

das, mit Salzsäure behandelt, in Hydrazin-i-buttersäure übergeführt werden kann.

$$NH_2CONHNHC\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\|\\CN\end{matrix} \longrightarrow NH_2NHC\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\|\\COOH\end{matrix}.$$

Man sollte a priori erwarten, dass das Carbonamid-α-hydrazopropionsäurenitril unter ähnlichen Verhältnissen in α-Hydrazinpropion-

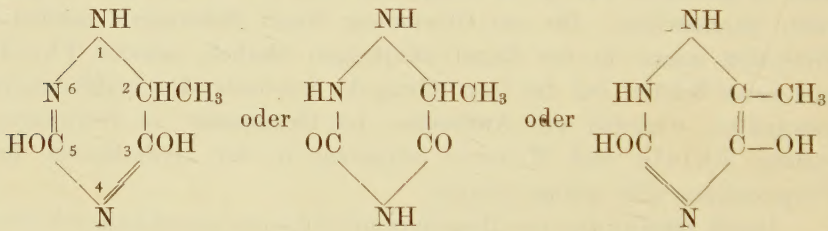
1) Ann. 283, 13 und 290, 1.

säure übergehen würde. Nachdem es gelungen war, ein gutes Verfahren zur Herstellung des Nitrils zu entdecken, wurden Versuche zu dem gedachten Zwecke angestellt.

Durch 24stündiges Stehen mit Salzsäure geht es zwar in das Amid

$$\begin{array}{l} NH_2CONHNHCHCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CONH_2 \end{array}$$

über, doch konnte, nachdem letzteres mit verdünnter Salzsäure nach dem Verfahren von Thiele und Stange gekocht worden war, keine Spur der erwarteten Hydrazinsäure isoliert werden. Nach vielen unter wechselnden Bedingungen angestellten und resultatlos verlaufenen Experimenten gelang es schliesslich, eines der Reaktionsprodukte zu isolieren, das sich als 1,2-Dihydro-2-methyl-3,5-dioxy-α-triazin herausstellte, dessen Konstitution durch eine der folgenden Formeln widerzugeben sein dürfte.



Im Laufe des Studiums der Einwirkung der Salzsäure auf das Nitril wurde das salzsaure Salz des Imidoäthers entdeckt

$$NH_2CONHNHCH(CH_3)CN + C_2H_5OH + 2\,HCl =$$
$$NH_2CONHNHCH(CH_3)C\begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} .\,2\,HCl$$

und auf dem gewöhnlichen Wege in den Ester überführt

$$NH_2CONHNHCH(CH_3)C\begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} .\,2\,HCl \longrightarrow \begin{array}{l} NH_2CONHNHCHCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad COOC_2H_5 \end{array}$$

Es erschien nicht ausgeschlossen, dass der letztere zur Darstellung der Hydrazinsäure besser geeignet sein könnte als das Nitril. Demnach wurde derselbe der Einwirkung von siedender, verdünnter

Salzsäure unterworfen; aber auch in diesem Falle konnte nur das Triazin isoliert werden. Schliesslich wurde ein elegantes Verfahren zur Darstellung der α-Hydrazinpropionsäure entdeckt. Während die Salzsäure unter Ringschliessung auf das Amid $NH_2CONHNHCH(CH_3)CONH_2$ einwirkte, ergab sich, dass 80proz. Schwefelsäure bei der Temperatur des Wasserbades das Amid oder den Ester quantitativ in die Hydrazinsäure überführt. Zuerst wurde der Ester zur Reaktion gebracht.

$$NH_2CONHNHCHCH_3 \longrightarrow NH_2NHCHCH_3$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad|$$
$$\quad COOC_2H_5\quad\quad\quad\quad\quad COOH$$

Später wurde festgestellt, dass das Nitril selbst direkt angewandt werden kann, wofern man es zum Zwecke der Überführung in das Amid vor dem Erwärmen in einer Lösung von Schwefelsäure 24 Stunden in letzterer stehen lässt. Die Reaktionen lassen sich wie folgt formulieren:

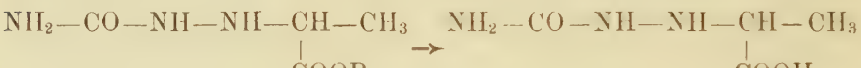
$$NH_2CONHNHCH(CH_3)CN + H_2O = NH_2CONHNHCH(CH_3)CONH_2$$
$$NH_2CONHNHCH(CH_3)CONH_2 + 2\,H_2O + H_2SO_4 = NH_2NHCH(CH_3)COOH + (NH_4)_2SO_4 + CO_2.$$

Zu Beginn dieser Arbeit war die Hydrazinpropionsäure noch nicht entdeckt worden. Im Laufe des vorigen Jahres erschien jedoch eine Arbeit von W. Traube[1]), in welcher diese Substanz beschrieben wird. Die von dem genannten Forscher benützte Darstellungsmethode liefert unter den günstigsten Bedingungen nur eine 5proz. Ausbeute, während zur Isolierung der Hydrazinsäure der etwas langwierige Prozess der Kondensation mit Benzaldehyd und der Zerlegung der Benzalverbindung mittelst Wasserdampfes erforderlich ist. Alle bisher entdeckten Hydrazinfettsäuren sind wegen der Anwesenheit des Hydrazinrestes nur noch sehr schwache Säuren und bilden mit Basen keine Salze mehr. Bei der Darstellung der Hydrazinpropionsäure aus dem Nitril der Semicarbazidpropionsäure können der Überschuss an Schwefelsäure und das als Sulfat vorhandene Ammoniak wegen der genannten basischen Eigenschaft der Hydrazinpropionsäure durch einfaches Kochen mittelst eines Überschusses von Bariumcarbonat bequem entfernt werden. Verdunstet man die filtrierte Lösung bis zu teilweisem Trocknen, so wird

1) Ber. XXIX, 1, ~~617~~. C 70

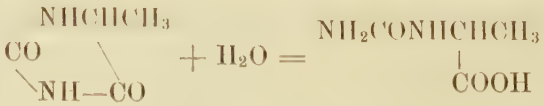
die Masse fest, worauf die Hydrazinsäure in einem für die meisten Zwecke genügend reinen Zustande abfiltriert werden kann. Diese Darstellungsmethode bietet den weiteren Vorteil, dass der Reaktionsverlauf durch die entweichenden Blasen von Kohlensäure angezeigt wird. Dieses Verfahren der Abspaltung des Harnstoffrestes kann ohne Zweifel vorteilhaft zur Überführung anderer Semicarbazidfettsäurenderivate in die entsprechenden Hydrazine benützt werden.

Während der Versuche, den Carbonamid-α-hydrazopropionsäureäthylester in α-Hydrazinpropionsäure überzuführen, wurde die Einwirkung von Baryt auf jene Substanz studiert. Beim Kochen mit Barytwasser wurde der Geruch des Ammoniaks sehr deutlich verspürt; es stellte sich jedoch heraus, dass der Harnstoffrest grösstenteils unberührt geblieben war und nur eine Verseifung des Esterrestes stattgefunden hatte.



α-Semicarbazidpropionsäure
(Carbonamid-α-hydrazopropionsäure).

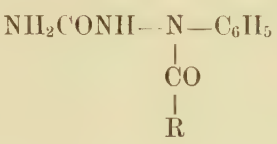
Auf diese Weise wurde die erste freie Semicarbazidsäure der Fettreihe entdeckt. Die von Mr. Acree und mir in der University of Texas weitergeführte Untersuchung führte zur Auffindung einer Methode, mittelst deren die α-Semicarbazidpropionsäure direkt aus dem Nitril dargestellt werden kann. In derselben Weise, in welcher die Säuren das Nitril in das Amid überführen, geht das Nitril, nachdem es einige Tage hindurch mit Barytwasser gestanden, in das Amid über. Beim Ansäuern und Kochen entwickelt sich nicht die geringste Spur von Blausäure aus der Lösung. Der Baryt wird durch Anwendung der berechneten Menge Schwefelsäure genau ausgefällt und dann fast bis zur Trockne verdunstet. Dieses einfache Verfahren, mittelst dessen man direkt vom Nitril zur freien Semicarbazidsäure gelangt, liefert eine Ausbeute, die beinahe der Theorie entspricht und lässt die Semicarbazidpropionsäure als eine verhältnismässig leicht darstellbare Substanz erscheinen. Diese Reaktion ist der Bildung von Laktylsäure aus Laktylharnstoff [1]) analog



1) S. Heintz, A. 169, 128.

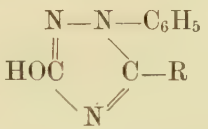
und scheint anzudeuten, dass sich Baryt bei den semicarbazidsauren Derivaten vorteilhaft zur Verseifung verwenden lässt, wenn es sich darum handelt, den Harnstoffrest im Molekül zu erhalten.

O. Widmann[1]) fand, dass das am α-Stickstoff befindliche Harnstoffatom bei dem Phenylsemicarbazid $NH_2CONHNHC_6H_5$ sehr leicht durch Acylreste ersetzt werden kann, wodurch Substanzen von der allgemeinen Formel



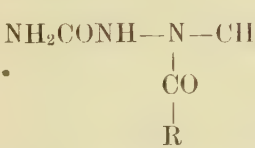
entstehen.

Behandelt man diese Acylphenylsemicarbazide mit 10proz. Alkalilauge bei einer Temperatur von nicht mehr als 40 oder 50°, so gehen dieselben unter Abspaltung von Wasser leicht in Triazole über.



Auf diese Weise gelang es Widmann, eine beträchtliche Zahl Acylphenylsemicarbazide und die entsprechenden Triazole darzustellen.

Wie zu erwarten stand, reagierte auch der Semicarbazidpropionsäureäthylester leicht mit Säurechloriden unter Bildung von Substanzen der allgemeinen Formel

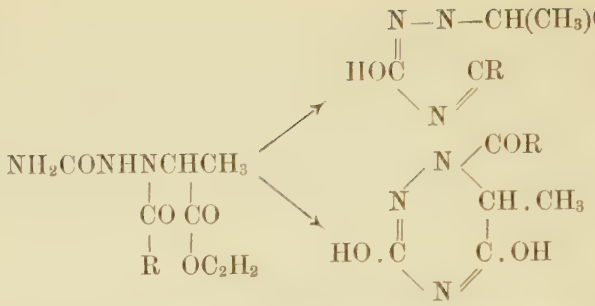


Der Ester wurde wegen seiner Beständigkeit und leichten Löslichkeit in Chloroform und Benzol dem Nitril und dem Amid vorgezogen. Abgesehen von einer geringfügigen Änderung wurde das Verfahren Widmanns befolgt.

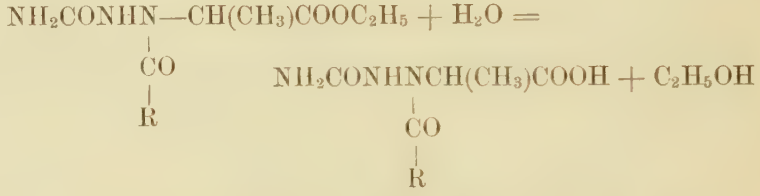
Man könnte erwarten, dass die Behandlung dieser Substanzen mit 10proz. Kalilauge nach Widmann entweder Triazole oder Triazine liefern würde nach der nachstehenden Formel:

---

1) Ber. XXVI, 3, 2612.

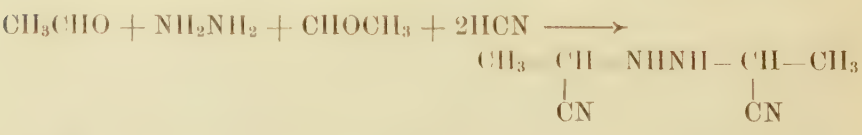


Die einzige Wirkung jedoch, die beobachtet wird, ist die Verseifung des Esterrestes.



Säuren spalten den Acylrest ab. Beim Erhitzen liefern dieselben hygroskopische Substanzen, deren Identität noch nicht festgestellt worden ist.

Geraume Zeit hindurch blieben alle Versuche, die zur Darstellung der Hydrazoderivate der Propionsäure angestellt wurden, erfolglos. Das Verfahren besteht darin, dass 1 Molekül Hydrazinsulfat, 2 Moleküle Aldehydammoniak, 2 Moleküle Kaliumcyanid und 1 Molekül Schwefelsäure unter Bedingungen zusammengebracht werden, die denjenigen ähnlich sind, unter welchen Thiele und Heuser das Hydrazo-i-butyronitril darstellten.



Die genannten Substanzen reagieren unter beträchtlicher Erwärmung, wobei ein öliges Reaktionsprodukt ausgeschieden wird, das mit Äther extrahiert werden kann. Alle Versuche, diese zähflüssige Substanz zur Krystallisation zu bringen, schlugen fehl. Dass jedoch Nitril gebildet wird, ist unzweifelhaft, weil das Reaktionsprodukt Silberlösung reduziert, beim Kochen Blausäure abspaltet und beim Esterifizieren

Substanzen liefert, deren Analyse und chemisches Verhalten sie als Hydrazopropionsäureester erscheinen lassen.

$$\underset{\displaystyle COOR}{CH_3CH}NHNH\underset{\displaystyle COOR}{CHCH_3}$$

In dieser Weise wurden die Methyl- und Äthylester dargestellt. Dieselben sind prächtig krystallisierende Substanzen, die in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind, auf Silberlösung stark reduzierend wirken, mit Säurechloriden reagieren, unbeständige gelbe Nitrosoverbindungen bilden und beim Behandeln mit Baryt in die freie Säure übergehen. Ein weiterer Beweis ihrer Zusammensetzung wurde durch die synthetische Darstellung aus Hydrazinpropionsäure erbracht.

$$CH_3CHO + H_2NNH\underset{\displaystyle COOH}{CHCH_3} + HCN \longrightarrow$$

$$\underset{\displaystyle CN}{CH_3CH}-NHNH-\underset{\displaystyle COOH}{CHCH_3} \longrightarrow$$

$$\underset{\displaystyle COOR}{CH_3CH}-NHNH-\underset{\displaystyle COOR}{CHCH_3}$$

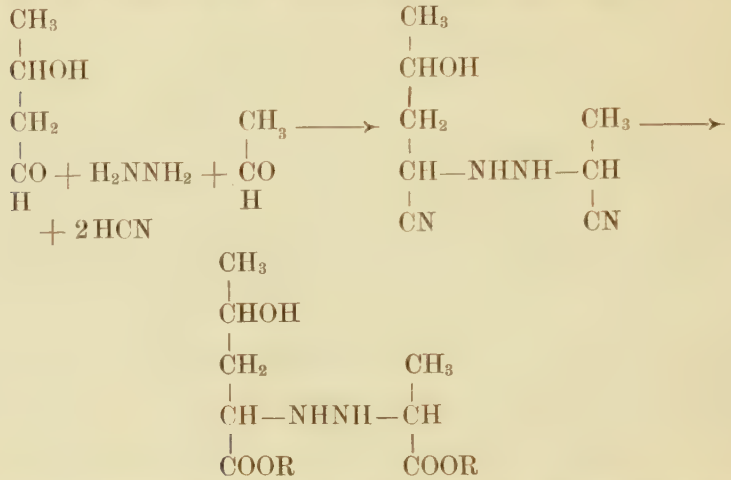
Diese Darstellung geschah nach der Methode, welche Thiele und Heuser bei der Synthese der Hydrazo-i-buttersäure aus Hydrazin-i-buttersäure anwandten[1]).

Neben den Hydrazoestern bilden sich bei der Darstellung derselben flüssige Nebenprodukte, etwa in doppelter Menge der festen Hydrazoester. Durch Vakuumdestillation erhält man diese Körper — wie es scheint — nicht ganz unzersetzt als farblose Flüssigkeiten. Wie die Ester der Hydrazo-i-buttersäure und wie die eben erwähnten Hydrazopropionsäureabkömmlinge, liefern diese Körper sehr unbeständige gelbe Nitrosamine und reagieren leicht mit Säurechloriden. Durch Verseifung mit Baryt erhält man feste Säuren, mit Ammoniak feste Amide. Näher untersucht sind diese Körper noch nicht, doch scheinen dieselben Körper aus dem Reaktionsprodukt von Hydrazinpropionsäure, Cyankalium und Aldol durch Esterifizieren zu entstehen.

---

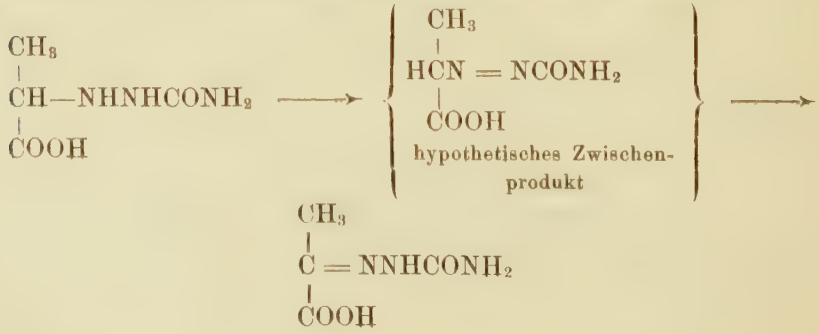
1) Ann. 290, 21.

Ebenso deuten die Analysen darauf hin, dass hier gemischte α-Hydrazoester der Propionsäure und γ-Oxyvaleriansäure vorliegen.



Das Entstehen solcher Körper wurde sehr leicht durch vorhergehende Aldolbildung erklärt. Molekulargewichtsbestimmungen dieser flüssigen Nebenprodukte ergaben zwar keine scharfen Resultate, doch sind sie offenbar noch nicht ganz rein erhalten worden. Ich hoffe, diese Körper später eingehend untersuchen zu können.

Die Oxydation der vorhin erwähnten Semicarbazidderivate der Propionsäure lieferte Brenztraubensäurederivate, welche den Komplex $N=C-CH_3$ enthielten. Der direkte Beweis, dass die Oxydation nicht zur Bildung von Azokörpern führt, wurde durch den Vergleich des Oxydationsproduktes aus Semicarbazidpropionsäure mit dem Semicarbazon der Brenztraubensäure erbracht. Beide Körper erwiesen sich als identisch. Die Oxydation war also nach dem Schema:



verlaufen.

Es wurden ferner Versuche zur Isolierung des Reaktionsproduktes zwischen zwei Molekülen übermangansaures Kali und fünf Molekülen des Hydrazoesters angestellt. Der Äthylester gibt eine Flüssigkeit, die wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht weiter untersucht wurde. Der Methylester liefert einen festen Körper, mit dem wegen der mit der Darstellung dieser Hydrazokörper verbundenen Schwierigkeiten ausser einer Analyse keine Versuche angestellt wurden.

Man könnte erwarten, dass der Ester nach der Verseifung in die freie Säure

$$\begin{array}{l} CH_3CHNHN:CCH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \quad\; COOH \end{array}$$

übergehen würde, die leicht in

$$\begin{array}{l} CH_3CHNHNH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \end{array} + CH_3COCOOH$$

zerfallen müsste. Diese Reaktion würde für die Hydrazinpropionsäure eine leichte Darstellungsmethode an die Hand geben, sobald eine bessere Methode zur Darstellung der Hydrazopropionsäureverbindungen gefunden wäre.

Analog der Darstellung der Hydrazin- und Hydrazopropionsäure aus Acetaldehyd versuchte ich auch aus Formaldehyd die entsprechenden Essigsäurederivate zu erhalten. Die Reaktionsprodukte erwiesen sich indessen nicht als die gewünschten (vgl. exp. Teil).

Experimenteller Teil.

Acetaldehydsemicarbazon.

$NH_2CONHN:CHCH_3$.[1])

Man bringt heisse konzentrierte wässerige Lösungen von salzsaurem Semicarbazid und Aldehydammoniak in molekularen Verhältnissen zusammen und stellt die Mischung in kaltes Wasser. Nach einigen Augenblicken beginnt sich, besonders nachdem man umgerührt, das Semicarbazon in Form eines groben krystallinischen Niederschlages auszuscheiden. In wenigen Minuten ist die Lösung in einen Krystallbrei verwandelt, der in Wasser und Alkohol löslich ist, und aus dem einen sowohl wie aus dem andern krystallisiert werden kann. In Gegenwart von Säuren wird derselbe in das entsprechende Semicarbazidsalz und Aldehyd zerlegt. Schmelzpunkt 162°. Merkwürdigerweise krystallisiert das bei der Darstellung des Semicarbazons gebildete Chlorammonium in grossen Würfeln von manchmal mehr als 1 cm Kantenlänge, wenn man die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt.

0,1768 g gaben 65,1 ccm N bei 11° und 717 mm Druck.
0,2413 g gaben 0,1560 H_2O und 0,3171 CO_2.

Berechnet für $C_3H_8N_3O_1$:		Gefunden:
C	35,64	35,84
H	6,93	7,09
N	41,58	41,71

1) Dieses Semicarbazon ist schon vor längerer Zeit in dem Münchener chemischen Laboratorium von Thiele und Heuser dargestellt worden. Da der Körper bisher nicht beschrieben ist, so gebe ich die Analyse von Thiele und Heuser.

α-Semicarbazidpropionsäurenitril. (Carbonamid-α-hydrazopropionitril.)

$NH_2CONHNHCH(CH_3)CN$.

Übergiesst man Acetaldehydsemicarbazon mit überschüssiger 60proz. Blausäure, so löst sich dasselbe nach einiger Zeit vollständig auf. Nimmt man nicht zu viel Blausäure, so krystallisiert das Nitril teilweise aus. Der grössere Teil des Blausäureüberschusses kann durch vorsichtiges Abdestillieren auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur wiedergewonnen werden. Nachdem die Substanz 24 Stunden über Natronkalk im Vakuum-Exsiccator gestanden, wird dieselbe schnell in der geringsten Menge kochenden, absoluten Alkohols gelöst und durch einen Heisswassertrichter in ein in kaltes Wasser gestelltes Becherglas abfiltriert. Ein rasches Manipulieren ist erforderlich, vor allem aber darf das Kochen der Nitrillösung nicht zu lange dauern, da sonst ein grosser Teil der Substanz wieder zurück in Semicarbazon und Blausäure gespalten wird. Befolgt man die angegebenen Vorsichtsmassregeln, so ist eine einmalige Krystallisation zur Reinigung genügend.

Im Laufe der Arbeit wurde eine vorteilhaftere Darstellungsmethode entdeckt, die die Isolierung des Acetaldehydsemicarbazons umgeht und eine Ausbeute von über 90 % reinen Nitrils liefert. Man verfährt dabei wie folgt: 15 g salzsaures Semicarbazid werden mit der berechneten Menge Aldehydammoniak gut zusammengemischt, mit sehr wenig Wasser übergossen und dann einen Tag in der Kugelmühle [1]) digeriert. Nachdem die Masse über Nacht gestanden und fest geworden, übergiesst man sie mit 60proz. Blausäure und lässt sie mehrere Tage hindurch an einem kühlen Orte stehen. Am Ende dieser Zeit destilliert man die Blausäure zum Teil ab, zum Teil lässt man sie im Exsiccator über Natronkalk verdunsten. Nachdem die Substanz zur festen Masse erstarrt ist, wird sie durch sorgfältiges Auflösen mit heissem, absolutem Alkohol von dem beigemengten Ammoniumchlorid getrennt. Die Ausbeute beträgt 93 % der Theorie. Es bleibt nur eine kaum merkliche und bei der weitern Bearbeitung nicht ins Gewicht fallende Menge Chlorammonium bei dem Nitril zurück. Schmelzpunkt des Nitrils, aus Alkohol umkrystallisiert, 131°. Die Substanz ist unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, löslich in Wasser, Alkohol, Säuren und Akalien. Oxydierende Substanzen werden durch dieselbe stark reduziert. Mit irgend einem Lösungsmittel erwärmt, spaltet sie Blausäure ab. Versuche, die bei der Darstellung des Nitrils verwen-

1) Thiele und Lachmann, Ann. 288, 291, Fussnote.

dete freie Blausäure durch Cyankali zu ersetzen, führten zu keinem befriedigenden Resultate[1])

0,2125 g gaben 0,2950 g CO_2 und 0,1277 g H_2O.
0,1496 g gaben 58,1 ccm Stickstoff bei 10° und 716 mm Druck.

Berechnet für $C_4ON_4H_8$:	Gefunden:
C 37,50	37,86
H 6,25	6,68
N 43,75	43,78.

Semicarbazonbrenztraubensäurenitril.

$NH_2CONHN:C(CH_3)CN$.

In eine Lösung von 1 g des Semicarbazidpropionsäurenitrils und 0,4 g Schwefelsäure tropft man unter Kühlung und Umrühren eine Lösung von 0,44 g Kaliumpermanganat. Das Oxydationsprodukt wird in der Form eines schwer löslichen krystallinischen Niederschlages aus der Lösung ausgeschieden. Bei der Oxydation ist die Farbe der Lösung nach jeder Zugabe von Kaliumpermanganat einige wenige Augenblicke hindurch deutlich gelb, was wahrscheinlich von der Bildung eines intermediären Azokörpers herrührt. Es ist anzunehmen, dass hierbei die zwei Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen fortoxydiert werden und zwar unter Bildung des Carbonamid-α-azo-propionitrils $NH_2CON:NCH(CH_3)CN$, das sich sofort in den beständigeren Complex $NH_2CONHN:C(CH_3)CN$ umlagert.[2]) Im Gegensatze zu dem von Thiele und Stange durch die Oxydation des Carbonamidhydrazo-i-butyronitrils gewonnenen Carbonamid-azo-i-butyronitril ist das Oxydationsprodukt des Semicarbazidpropionsäurenitrils farblos, vollkommen unlöslich in Äther und schwer löslich in Wasser; auch besitzt es zum Unterschiede von der genannten Substanz einen sehr hohen Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde es durch Krystallisation aus Wasser und Alkohol gereinigt. In den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Es schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Mit salpetersaurem Silber liefert es eine Verbindung, die sich leicht schwärzt und bei 155° verpufft:

0,1799 g gaben 73,6 ccm N bei 18° und 723 mm Druck.
0,2187 g gaben 0,3063 g CO_2 und 0,0999 g H_2O.

1) Vergl. Thiele und Stange, Ann. 283, 34.

2) Thiele und Stange, Ann. 283, 12; Thiele und Heuser, Ann. 290, 9; v. Miller und Plöchl, Ber. 25, 2067; dagegen E. Fischer, Ber. 29, 793.

Berechnet für $C_4ON_4H_6$:	Gefunden:
C 38,09	38,19
H 4,76	5,07
N 44,44	44,90.

α-Semicarbazidpropionsäureamid. (Carbonamid-α-hydrazopropionamid.)

$NH_2CONHNHCH(CH_3)CONH_2$.

Das Carbonamid-α-hydrazopropionitril löst sich in der Kälte sehr leicht in konzentrierter Salzsäure und ist nach 24stündigem Stehen vollständig in das Amid umgewandelt. Wird hierbei nur eine geringe Menge Salzsäure angewandt, so scheidet sich das Nitril nach vorherigem Auflösen in Form einer Verbindung mit Salzsäure vermutlich $NH_3CONHNHCH(CH_3)CN.2HCl$ aus.

Dieser Körper löst sich seinerseits wieder unter Amidbildung auf.

Lässt man die Salzsäure im Vakuum über Natronkalk verdunsten, so erhält man das salzsaure Salz des Amids in prachtvollen, tafelförmigen Krystallen und daraus bei der Neutralisation mit Ammoniak das freie Amid. Dasselbe krystallisiert aus Wasser in Form grosser glasglänzender Krystalle mit 1 Molekül Krystallwasser. Das Amid schmilzt mit Krystallwasser bei einer zwischen 99 und 106° liegenden Temperatur, wasserfrei bei 142°.

0,6902 g verloren bei 80° 0,0752 H_2O.

Für die Analyse wurde das Amid bei einer Temperatur von 70° im Benzolbade entwässert.

0,1050 g gaben 35,8 ccm N bei 10° und 717½ mm Druck.
0,1314 g gaben 0,1593 CO_2 und 0,0844 H_2O.

Berechnet für $C_4O_2N_4H_{10}$:	Gefunden:
C 32,88	33,06
H 6,85	7,13
N 38,36	38,52.

Semicarbazonbrenztraubensäureamid.

$NH_2CONHN:C(CH_3)CONH_2$.

Behandelt man eine angesäuerte Lösung des Amids mit Kaliumpermanganat unter denselben Bedingungen wie bei der Darstellung des entsprechenden Nitrils, so scheidet sich ein unlöslicher Körper aus, der in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Bei der Oxydation beobachtet man, gerade wie bei dem Nitril, dass die Lösung

nach jeder Zugabe von Kaliumpermanganat vorübergehend gelblich gefärbt ist.

Das Amid des Brenztraubensäuresemicarbazons wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Nachdem dasselbe in Alkohol aufgelöst ist, empfiehlt es sich, etwas Äther hinzu zu geben und die Lösung einige Stunden in der Kälte stehen zu lassen. Die Substanz schmilzt bei 230° unter Zersetzung.

0,1146 g gaben 39 ccm N bei 8° und 721 mm Druck.
0,0873 g gaben 0,1066 CO_2 und 0,0450 H_2O.

Berechnet für $C_4O_2N_4H_8$:	Gefunden:
C 33,33	33,30
H 5,56	5,72
N 38,89	38,98.

Salzsaurer Imidoäther der Carbonamid-α-hydrazopropionsäure.

$NH_2CONHNHCH(CH_3)C(NH)OC_2H_5 - 2HCl$.

Zur Darstellung des Imidoäthers wurde dem Nitril in seinem vierfachen Gewichte Alkohol suspendiert und darauf vollkommen trockenes Salzsäuregas unter starker Kühlung eingeleitet. Die Auflösung des Nitrils kann durch beständiges Schütteln erleichtert werden. Nach 7- bis 8stündigem Stehen beginnt sich ein krystallinischer Körper auszuscheiden, worauf die ganze Masse nach kurzer Zeit erstarrt. Man lässt dieselbe hierauf noch weitere 12 Stunden stehen, saugt dann den Niederschlag rasch ab und wäscht denselben schnell, zuerst mit Alkohol und darnach mit Äther. Der Körper ist jetzt analysenrein. Er zieht Wasser begierig an und zerfliesst beim Stehen an der Luft nach kurzer Zeit. Er schmilzt bei 124–128° unter stürmischer Zersetzung. Bei der Darstellung muss mit reinem Nitril gearbeitet und besondere Vorsicht angewandt werden, damit beim Sättigen des Alkohols mit Salzsäuregas alle Feuchtigkeit ferngehalten wird. Nur unter diesen Bedingungen krystallisiert der Imidoäther aus. Im Falle sich der Imidoäther nicht ausscheidet, kann man ihn nach Zugabe eines grossen Überschusses von Äther ausfällen. Unter diesen Umständen scheidet sich jedoch das Produkt teigig aus und die Ausbeute wird verringert. Zahlreiche auf das sorgfältigste durchgeführte Versuche zur Isolierung des entsprechenden Methylimidoäthers schlugen fehl, indem in jedem einzelnen Falle statt des Imidoäthers das Salzsäuresalz des Nitrils entstand.

0,1406 g gaben 27,6 ccm N bei $11^1/_2{}^0$ und 719 mm Druck.
0,0590 g gaben 11,9 ccm N bei 10^0 und 718 mm Druck.
0,2143 g gaben 0,2468 AgCl.

Berechnet für $NH_2CONHNHCH(CH_3)C(NH)OC_2H_5-2HCl$:		Gefunden:
N	22,67	22,10—22,80
Cl	28,75	28,49.

α-Semicarbazidpropionsäureäthylester. (Carbonamid-α-hydrazopropionsäureäthylester.

$$NH_2CONHNHCH(CH_3)COOC_2H_5.$$

Das salzsaure Salz des Imidoäthers wird in Wasser gelöst und darauf 1 Molekül Salzsäure mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Die Umwandlung in den Ester geht beim Kochen folgendermassen vor sich:

$$NH_2CONHNHCH(CH_3)C\begin{cases} NH.2HCl \\ OC_2H_5 + NaHCO_3 \end{cases}$$

$$NH_2CONHNHCH(CH_3)COOC_2H_5 + NH_4Cl + NaCl + CO_2.$$

Die Lösung wird darnach bis zur Trockne verdunstet und mit Essigäther ausgezogen. Durch eine einmalige Krystallisation erzielt man ein Produkt von beträchtlicher Reinheit. Essigäther eignet sich vortrefflich als Krystallisationsmittel. Der Ester ist löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform. In Wasser löst er sich in der Kälte äusserst leicht. Er ist löslich in Benzol und krystallisiert daraus beim Erkalten. Dagegen ist er in Äther und Ligroin vollständig unlöslich. Die Substanz besitzt einen bitteren Geschmack. Zum Zwecke der Analyse wurde dieselbe einmal aus Essigäther und einmal aus Benzol umkrystallisiert und zuletzt mit Ligroin gewaschen. Sie schmilzt bei 108^0 zu einer klaren Flüssigkeit, die bei anhaltendem Erhitzen in ein Methyl-dihydro-dioxy-α-triazin übergeht.

0,1525 g gaben 32,3 ccm N bei $10^1/_2{}^0$ und $719^1/_2$ mm Druck.
0,1204 g gaben 0,1806 CO_2 und 0,0812 H_2O.

Berechnet für $C_6O_3N_3H_{13}$:		Gefunden:
C	41,14	40,91
H	7,43	7,49
N	24,10	23,94.

Das Acetylderivat des Semicarbazidpropionsäureäthylesters.[1])

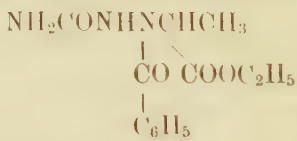
$$NH_2CONHN(COCH_3)CH(CH_3)COOC_2H_5.$$

Dem in Benzol gelösten Ester (1 Molekül) setzt man 1 Molekül Acetylchlorid, 1 Molekül Natriumbicarbonat und 1 Tropfen Pyridin zu, worauf das Ganze so lange auf dem Rückflusskühler gekocht wird, bis der Geruch des Säurechlorids nicht mehr wahrzunehmen ist, was ungefähr 1 Stunde beansprucht. Nachdem die Reaktion vorbei ist, wird das Benzol abdestilliert und das Acetylderivat durch Extraktion mit Äther von dem beigemengten Kochsalz befreit. Die Substanz ist in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser und krystallisiert aus Aceton, Essigäther oder Benzol. Sie ist nur spurenweise löslich in Äther und unlöslich in Ligroin. Zur Analyse wurde sie durch Umkrystallisieren aus Aceton und Essigäther gereinigt. Die Substanz entweicht bei 139° und schmilzt bei 141° zu einer klaren Flüssigkeit. Das Acetylderivat reduziert Kaliumpermanganat nicht augenblicklich in der Kälte, wie der Semicarbazidester selbst, ein Beweis, dass hier der Acetylrest mit dem α-N verbunden ist.

0,1382 g gaben 22,8 ccm N bei 14° und 757 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_{15}N_3O_4$:	Gefunden:
N 19,35	19,33.

Benzoylderivat des Semicarbazidpropionsäureäthylesters.



Dasselbe wird in ähnlicher Weise wie das Acetylderivat dargestellt, indem man Benzoylchlorid, Ester und Natriumbicarbonat in Benzol mit 1 Tropfen Pyridin vermischt. Unähnlich dem Acetylderivate ist das Benzoylderivat schwer löslich in Benzol, so dass die Masse am Schlusse der Reaktion erstarrt. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, in der Hitze in Essigäther und Aceton, schwer löslich in heissem Wasser und unlöslich in Äther und Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert, erhält man die Substanz in haarförmigen, fächerartig vereinigten Nadeln. Sie schmilzt bei 175° zu einer klaren Flüssigkeit. Verdünnte Säuren spalten den Acylrest ab,

1) Diese Acylderivate sind in Gemeinschaft mit Herrn S. F. Acree dargestellt worden.

während 10proz. Kalilauge den Esterrest bei 40—50° verseift. Auch Baryt bewirkt eine einfache Verseifung des Esterrestes.

0,0620 g gaben 8,2 ccm N bei 14,5° und 748 mm Druck.
0,0846 g gaben 0,1725 CO_2 und 0,0549 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_4$:	Gefunden:
C 55,91	55,61
H 6,09	7,21
N 15,05	15,28.

Benzolsulfoderivat des Semicarbazidpropionsäureäthylesters.

$$NH_2CONHNCH(CH_3)COOC_2H_5$$
$$|$$
$$SO_2$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

Das Benzol wurde als Lösungsmittel durch Chloroform ersetzt, sonst aber das gewöhnliche Verfahren befolgt. Verwendet man Benzol, so wird das Benzolsulfoderivat teilweise ausgeschieden, während Chloroform die Verbindung leicht in Lösung hält und daher den Vorzug verdient. Nachdem der Geruch des Benzolsulfochlorids verschwunden ist, wird das Lösungsmittel abdestilliert und der zurückbleibende Benzolsulfokörper mit Essigäther extrahiert. Wie die Acetyl- und Benzoylderivate ist die Benzolsulfoverbindung leicht löslich in Chloroform und schwer löslich in heissem Wasser. Sie krystallisiert aus Wasser, Alkohol, Benzol und Essigäther und ist unlöslich in Äther und Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert sie in kurzen, dünnen Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 151° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Erweichung beginnt einige Grade tiefer.

0,1619 g gaben 18,9 ccm N bei 16,5° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{17}N_3O_5S$:	Gefunden:
N 13,33	13,36.

Benzoylderivat der Semicarbazidpropionsäure.

$$NH_2CONHNCH(CH_3)COOH$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

Die Substanz wurde durch Einwirknng von 10proz. Kalilauge auf den entsprechenden Ester erhalten. In der Absicht, das Benzoyl-

derivat durch Wasserabspaltung in ein Triazol zu verwandeln,[1]) wurde die Einwirkung von Kalilauge darauf probiert.

Das Benzoylderivat des Semicarbazidpropionsäureäthylesters wurde eine halbe Stunde hindurch mit seinem siebenfachen Gewichte 10 proz. Kalilauge erwärmt und die Lösung dann mittelst Essigsäure schwach angesäuert. Eine Ausscheidung fand dabei nicht statt. Beim Verdunsten im Vakuum-Exsiccator blieb eine Substanz zurück, die durch Auflösen in Alkohol und Niederschlagen mit Wasser leicht gereinigt wurde. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Alkohol, dagegen schwer löslich in heissem Wasser. Sie erweicht bei 224° und schmilzt bei 239—240° zu einer tiefroten Flüssigkeit.

0,1341 g gaben 19,7 ccm N bei 17° und 748 mm Druck.
0,2172 g gaben 0,4180 CO_2 und 0,1062 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O_4$:		Gefunden:
C	52,59	52,48
H	5,18	5,44
N	16,73	16,77.

Äthylester des Brenztraubensäuresemicarbazons.

$NH_2CONHN:C(CH_3)COOC_2H_5$.

Man erhält die Substanz in derselben Weise wie die übrigen Brenztraubensäurederivate, nämlich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Von den übrigen Derivaten des Brenztraubensäuresemicarbazons wird der Äthylester desselben hauptsächlich durch seine Löslichkeitsverhältnisse unterschieden. Er ist ziemlich löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, krystallisiert schön aus Essigäther, ist unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol. Für die Analyse wurde das Semicarbazon einmal aus Wasser und einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Aus Wasser wird der Körper als feines krystallinisches Pulver, aus Alkohol asbestähnlich ausgefällt. Er schmilzt bei 206° unter Gasentwicklung.

0,1103 g gaben 24,3 ccm N bei 14° und 723 mm Druck.
0,1151 g gaben 25 ccm N bei 11° und 723 mm Druck.
0,1597 g gaben 0,2430 CO_2 und 0,0890 H_2O.
0,1429 g gaben 0,2168 CO_2 und 0,0840 H_2O.

1) Vgl. Widmann, Ber. XXVI, 3, 2612).

Berechnet für $C_6O_3N_3H_{11}$:		Gefunden:
	633,11	
C	41,62	41,50—41,37
H	6,36	6,19— 6,53
N	24,26	24,64—24,62.

α-Semicarbazidpropionsäure. (Carbonamid-α-hydrazopropionsäure.)

$NH_2CONHNHCH(CH_3)COOH$.

Man kocht den Äthylester eine halbe Stunde mit einem halben Molekül Baryt. Ein grosser Überschuss an Baryt ist nicht empfehlenswert, da sonst weitere Zersetzung unter Abspaltung des Harnstoffrestes stattfindet, wie aus der Ammoniakentwicklung zu entnehmen ist. Am Schlusse der Reaktion wird das Barium als Sulfat genau ausgefällt. Es erwies sich als vorteilhaft, mit Lösungen von bekannter Stärke zu arbeiten und der stark verdünnten kochenden Schwefelsäure ziemlich rasch die kochende Barytlösung zuzusetzen, ohne das kohlensaure Barium abzufiltrieren. Man lasse jedoch nicht ausser acht, dass Schwefelsäure den Harnstoffrest verseifen kann, es sei denn, dass dieselbe sehr stark verdünnt ist und nur auf kurze Zeit wirkt. Wird die Schwefelsäure in die Barytlösung eingetragen, so fällt das schwefelsaure Barium stets sehr fein verteilt aus und kann nur nach wiederholtem Verdunsten bis zur Trockne abfiltriert werden. Nach dem Abfiltrieren des schwefelsauren Bariums wird die die Semicarbazidsäure enthaltende Lösung fast bis zur Trockne verdunstet, worauf zur Vervollständigung der Ausscheidung Alkohol zugesetzt wird. Die Substanz wird durch Auflösung in der geringsten Menge Wasser und Eintragung eines grossen Überschusses von absolutem Alkohol gereinigt. Gewöhnlich fängt die Krystallisation erst beim Impfen an. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Die Säure schmilzt bei 166—168° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln, rötet Lakmuspapier und wird durch Kaliumpermanganat schon in neutraler Lösung unter Bildung eines Manganoxydulsalzes oxydiert. In der Hitze reduziert sie Kupferhydrat zuerst zu rotem Kupferoxydul, das beim Stehen aufgelöst wird.

0,1178 g gaben 31,1 ccm N bei $20^1/_2{}^0$ und 721 mm Druck.
0,1364 g gaben 0,1627 CO_2 und 0,0763 H_2O.

Berechnet für $C_4O_3N_3H_9$:		Gefunden.
C	32,65	32,53
H	6,13	6,22
N	28,57	28,55.

Später wurde zur Darstellung der Säure eine weit vorteilhaftere Methode[1]) gefunden, welche eine direkte Überführung der Nitrilgruppe in $NH_2CONHNHCH(CH_3)CN$ in das Carboxyl ermöglicht. Beim Studium der Einwirkung von 10proz. Kalilauge auf die Acylderivate

$$\begin{array}{l} NH_2CONHN-CHCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\qquad\; CO \;\; COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\;\; R \end{array}$$

wurde nämlich konstatiert, dass die 10proz. Kalilauge bei 40—50° den Esterrest einfach verseift. Der Gedanke lag nahe, dass sich Kali vielleicht zur Verseifung von $NH_2CONHNHCH(CH_3)CN$ verwenden liesse. Es ergab sich jedoch, dass diese Methode wegen der Schwierigkeit, die in der Trennung der Säure von den anorganischen Salzen besteht, nicht empfehlenswert ist, obgleich die gewünschte Reaktion ohne Zweifel stattfindet. Demnach wurde der Versuch unternommen, die Kalilauge durch Baryt zu ersetzen. Damit sich das Amid bilde, lässt man das Nitril 2 Tage hindurch in wässeriger Lösung mit seinem 4fachen Gewichte an Baryt stehen, worauf die Lösung am Rückflusskühler 1—2 Stunden gekocht wird. Das weitere Verfahren ist identisch mit demjenigen, welches zur Darstellung der Säure bereits angegeben wurde. Auf diese Weise erzielt man ein Produkt, frei von Schmiere und in vorzüglicher Ausbeute. Die so dargestellte Säure wurde durch den Schmelzpunkt und die Darstellung des Ammoniaksalzes identifiziert.

Kalksalz der Semicarbazidpropionsäure.

$$NH_2CONHNHCH(CH_3)COO^1/_2Ca^1/_2H_2O.$$

Man kocht eine wässerige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, so lange Kohlensäure entwickelt wird, und verdunstet dann die filtrierte Lösung zu einem kleinen Volumen. Nachdem man Alkohol eingetragen, scheidet sich das Salz als schneeweisser Körper aus. Eine abermalige Krystallisation ist zur Reinigung genügend. Das Salz

1) Gemeinschaftlich mit Herrn S. F. Acree ausgearbeitet.

schmilzt noch nicht bei 270°. Zum Zwecke der Analyse lässt man es bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure stehen. Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers war unmöglich, da schon bei kurzem Erhitzen des Salzes auf 100° Zersetzung stattfand.

0,1520 g gaben 31,2 ccm N bei 13° und 747 mm Druck.
0,2022 g gaben 0,793 $CaSO_4$.

Berechnet für $NH_2CONHNHCH(CH_3)COO^1/_2Ca^1/_2H_2O$:	Gefunden:
N 24,00	23,84
Ca 11,40	11,54.

Ammoniumsalz der Semicarbazidpropionsäure.

$NH_2CONHNHCHCH_3$.[1])
|
$COONH_4$.

Man löst die freie Säure in einem Ammoniaküberschusse auf und lässt die Lösung in einem Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Um das Salz zu reinigen, löst man dasselbe in der kleinsten Menge Wasser auf, setzt das gleiche Volumen Alkohol zu und giesst die Mischung in einen Ätherüberschuss. Die Substanz schmilzt bei 149° unter Zersetzung.

0,0853 g gaben 25,6 ccm N bei 20° und 738 mm Druck.

Berechnet für $NH_2CONHNHCH(CH_3)COONH_4$:	Gefunden:
N 34,15	34,21.

Brenztraubensäuresemicarbazon.

$NH_2CONHN:C(CH_3)COOH$.

Um den direkten Beweis zu liefern, dass sich bei der Oxydation der Propionsäurederivate des Semicarbazids Semicarbazone und nicht Azokörper bilden, erschien es angezeigt, eine Vergleichung des Kondensationsproduktes des Semicarbazids und der Brenztraubensäure mit dem Oxydationsprodukte der Semicarbazidpropionsäure anzustellen. Miller und Rhode[2]) fanden, dass das Kondensationsprodukt des Phenylhydrazins und der Brenztraubensäure mit dem Oxydationsprodukte der Phenylhydrazopropionsäure identisch ist und es war daher

1) In Gemeinschaft mit Herrn S. F. Acree dargestellt.
2) Ber. XXV, 2, 2062.

von vornherein zu erwarten, dass die bei den vorliegenden Versuchen zur Darstellung des Brenztraubensäuresemicarbazons angewandten Methoden identische Substanzen liefern würden. Bei der Kondensation der Brenztraubensäure und des Semicarbazids verfährt man folgendermassen: 3 g salzsaures Semicarbazid (1 Molekül) in konzentrierter wässeriger Lösung werden mit 1,43 g Soda ($^1/_2$ Molekül) und 2,38 g Brenztraubensäure (1 Molekül) versetzt. Nach einigen Minuten beginnt sich eine feinpulverige Substanz auszuscheiden. Die Ausscheidung ist erst nach mehreren Tagen beendet. Zuletzt krystallisiert die Substanz in feinen, radial gruppierten Nadeln aus. Das Semicarbazon kann man am besten aus Wasser umkrystallisieren. Die unter atmosphärischem Druck nach den für die Darstellung derselben angegebenen Methoden fraktionierte Brenztraubensäure ist stets schwach gefärbt und es weist infolgedessen das Kondensationsprodukt mit Semicarbazid immer eine schwach gelbliche Färbung auf. Wiederholte Krystallisationen bewirken keine Entfärbung der Substanz. Es ergab sich, dass durch Destillation der Brenztraubensäure im Vakuum leicht ein wasserhelles Destillat entsteht. Das aus letzterem dargestellte Brenztraubensäuresemicarbazon ist schneeweiss und stimmt, wie ein Vergleich lehrt, in jeder Hinsicht mit der durch die Oxydation der Semicarbazidpropionsäure nach der gewöhnlichen Methode dargestellten Substanz überein. Zwei Proben des unter Anwendung der beiden genannten Methoden gewonnenen Semicarbazons zeigten, als sie zu gleicher Zeit in demselben Schmelzpunktkolben erhitzt wurden, ein gleichzeitiges Flüssigwerden. Wie die anderen Derivate des Brenztraubensäuresemicarbazons schmilzt dieser Körper nicht scharf, er zersetzt sich bei 215° vollständig unter lebhafter Gasentwicklung. Durch rasches Erhitzen kann man den Zersetzungspunkt erhöhen. Um die nach verschiedenen Methoden dargestellten Proben krystallographisch zu vergleichen, wurden gleiche Mengen in gleichen Volumen heissen Wassers aufgelöst und dann der ungestörten Ausscheidung überlassen. Unter dem Mikroskop erwiesen sich die zwei Proben als identisch. Sie bestanden aus kleinen kugelförmigen Klumpen von Krystallnadeln. Die Analyse des aus Brenztraubensäure und salzsaurem Semicarbazid dargestellten Brenztraubensäuresemicarbazons gab folgende Zahlen:

0,0946 g gaben 23,8 ccm N bei $17^1/_2$° und 747 mm Druck.
0,1279 g gaben 32,3 ccm N bei 16° und 750 mm Druck.

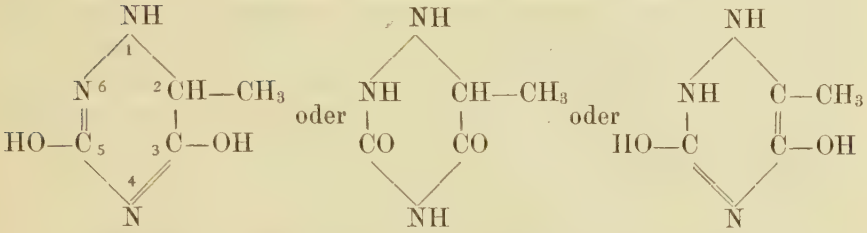
Berechnet für $C_4O_3N_3H_7$:	Gefunden:
N 28,97	28,62—29,05.

Oxydationsprodukt der Semicarbazidpropionsäure:

0,1088 g gaben 29 ccm N bei 21° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_4O_3N_3H_7$:	Gefunden:
28,97	28,92.

1,2-Dihydro-2-methyl-3,5-dioxy-α-triazin.



Wenn man versucht, die Hydrazinsäure durch Einwirkung von Salzsäure auf das Carbonamid-α-hydrazopropionitril darzustellen, ähnlich wie die Hydrazin-i-buttersäure von Thiele und Heuser aus Carbonamidhydrazo-i-butyronitril dargestellt worden ist, so erhält man unerwarteter Weise obige Substanz. Während also das Nitril aus Aceton, welches ein Methyl mehr enthält, normal verseifbar ist, schliesst sich bei dem methylärmeren Körper ein Ring. Es ist schwer einzusehen, wie der Unterschied um eine Methylgruppe einen so verschiedenen Reaktionsverlauf verursachen kann. Man lässt das Nitril der Semicarbazidpropionsäure 48 Stunden mit rauchender Salzsäure stehen, verdünnt es dann mit seinem zweifachen Volumen Wasser und kocht es 3 Stunden unter dem Rückflusskühler. Die Salzsäure wird durch zweimalige Verdunstung und Auflösung in wenig Wasser grösstenteils entfernt, worauf sich das Triazin teilweise ausscheidet, Verdunstet man die filtrierte Lösung bis zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so erhält man einen weitern Teil des Triazins. Im günstigsten Falle liefert jedoch diese Darstellungsmethode nur eine 15proz. Ausbeute, während die Isolierung des Triazins von der damit vermengten Schmiere und dem bei der Reaktion entstandenen Chlorammonium einen langwierigen Prozess bildet. Eine viel ergiebigere Darstellungsmethode [1]) wurde später gefunden. Sie besteht darin, dass der Ester der Semicarbazidpropionsäure 3 Stunden im Ölbade bis 120° erhitzt wird. Auf diese Weise wurde bei einem Probeversuche eine 35proz. Triazinausbeute erzielt. Aus Wasser umkrystallisiert, besteht die Substanz aus zu Klumpen vereinigten

1) Ausgearbeitet mit Herrn S. F. Acree.

sägeförmigen Täfelchen, während sie, aus 96proz. Alkohol umkrystallisiert, die Form seidenglänzender Schuppen hat. Sie schmilzt bei 214° zu einer klaren Flüssigkeit, ist in Wasser, absolutem Alkohol, Aceton und Essigäther ziemlich löslich, schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Äther. In Eisessig löst sie sich in der Wärme leicht auf. Für die Analyse wurde sie zweimal aus Wasser und dreimal aus Sprit umkrystallisiert. Beim Zusatz von Ammoniak reduziert sie Silberlösung schon in der Kälte. Kaliumpermanganat wird ohne Gasentwicklung, Quecksilberoxyd erst in alkalischer Lösung reduziert. Beim Oxydieren geht das Hydrotriazin in das ebenfalls farblose 2-Methyl-3,5-dioxytriazin über.

0,0923 g gaben 27,3 ccm N bei 12° und 709½ mm Druck.
0,1574 g gaben 0,2162 CO_2 und 0,0785 H_2O.

Berechnet für $C_4H_7N_3O_2$:	Gefunden:
C 37,21	37,46
H 5,43	5,54
N 32,56	32,74.

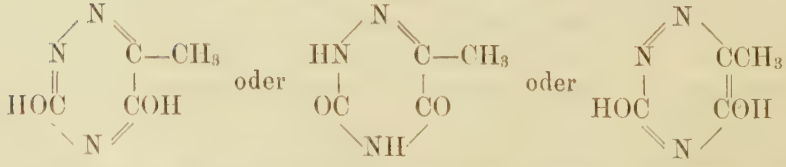
Benzoylderivat des 1,2-Dihydro-2-methyl-3,5-dioxy-α-triazins.

Behandelt man das Dihydrotriazin nach der Baumann-Schotten'schen Methode mit Benzoylchlorid, so wird ein Wasserstoffatom durch Benzoyl ersetzt. Das Benzoylderivat bleibt in Lösung und wird nach Ansäuern neben Benzoesäure niedergeschlagen. Die Benzoesäure kann durch Extraktion mit Äther entfernt werden, da das Benzoylderivat des Triazins darin unlöslich ist. Die Substanz wurde durch zweimaliges Krystallisieren aus Alkohol gereinigt. Sie rötet sich sehr stark gegen 220° und schmilzt erst vollständig unter Zersetzung bei 236°.

0,1250 g gaben 19,4 ccm N bei 7° und 728½ mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:
N 18,03	18,03.

2-Methyl-3,5-dioxy-α-triazin.



Man löst ½ g Dihydrotriazin in wenig Wasser und setzt Bromwasser so lange zu, bis eine dauernde Färbung eintritt, worauf die

Lösung mit schwefliger Säure entfärbt wird. Beim Eindampfen zu einem kleinen Volumen scheidet sich das Oxydationsprodukt als eine farblose Verbindung aus. Dasselbe wird von den Semicarbazonbrenztraubensäurederivaten durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser und Alkohol und von den Dihydrotriazinen durch seine leichtere Löslichkeit in Aceton und Essigäther unterschieden. In den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es, wenn überhaupt, nur spurenweise löslich. Der Körper beginnt bei 206° zu entweichen und schmilzt bei 209° zu einer farblosen Flüssigkeit. Aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert, gab eine Probe bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0780 g gaben 23,5 ccm N bei $15^3/_4{}^0$ und $717^1/_2$ mm Druck.
0,1302 g gaben 0,1790 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_5N_3O_2$:	Gefunden:
C 37,80	37,49
H 3,93	4,14
N 33,07	33,30.

α-Hydrazinpropionsäure.

$NH_2NHCH(CH_3)COOH$.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die Hydrazinpropionsäure aus den Derivaten der Semicarbazidpropionsäure darzustellen, gelang es endlich, den Körper bei Anwendung 80 proz. Schwefelsäure aus dem Ester zu erhalten. Der Semicarbazidpropionsäureäthylester wurde mit $2^1/_2$ Molekülen 80 proz. Schwefelsäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade 3—4 Stunden, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit nur schwach schwärzte. Die Schwefelsäure und das als Sulfat anwesende Ammoniak werden durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Kochen mit Bariumcarbonat entfernt. Man fährt mit dem Kochen so lange fort, bis der Geruch des Ammoniaks nicht mehr verspürt wird. Darauf wird die Lösung von den Bariumsalzen abfiltriert und schliesslich auf dem Wasserbade stark eingeengt. Beim Reiben unter Äther erstarrt die Flüssigkeit. Zur Reinigung löst man die Substanz in etwas Wasser, woraus sie sich nach Zusatz eines Alkoholüberschusses ausscheidet. Der Körper erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit der von Traube dargestellten Hydrazinpropionsäure[1]). Er wurde durch den Schmelzpunkt 181°, durch seine Benzalverbindung (Schmelzpunkt

1) Ber. XXIX, 1, 670.

gefunden 106°, nach Traube 106°) und vermittelst einer Stickstoffbestimmung identifiziert.

0,1005 g gaben 24,6 ccm N bei 17° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C_3H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N 26,92	26,84.

Darstellung der Hydrazinpropionsäure aus Semicarbazidpropionsäurenitril.

20 g Nitril werden mit 45 g 80proz. Schwefelsäure in der Kälte übergossen und nach 36stündigem Stehen auf einem siedenden Wasserbade erwärmt. Die Schwefelsäure und das Ammoniak entfernt man durch Digerieren mit Bariumcarbonat. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung kann die Hydrazinsäure zum grössten Teil durch Umrühren mit Alkohol oder Äther ausgeschieden werden. Die letzten Spuren derselben werden durch Benzaldehyd gewonnen. Trägt man das Nitril in die Schwefelsäure ein, so wird es nicht sofort aufgelöst; nach 24 Stunden aber wird es vollständig in eine zähflüssige Masse umgewandelt, um nach Abspaltung des Harnstoffrestes zu einem Krystallbrei von schwefelsaurer Hydrazinpropionsäure und Ammoniumsulfat zu erstarren. Bei der Verseifung des Harnstoffrestes werden der Beginn und das Ende der Reaktion durch die aus der zähflüssigen Schwefelsäurelösung entweichenden Blasen von Kohlensäure angedeutet. Die Ausbeute an Hydrazinpropionsäure wird beträchtlich verringert, wenn man auf höhere als Wasserbadtemperatur erhitzt.

α-Hydrazopropionsäureäthylester.

$$CH_3CHNHNHCHCH_3.$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad|$$
$$\quad COOC_2H_5\ COOC_2H_5$$

Nach Thiele und Heuser[1]) reagieren Cyankali (2 Moleküle), Aceton (2 Moleküle) und Hydrazinsulfat (1 Molekül) in wässeriger Lösung quantitativ unter Bildung des Nitrils der Hydrazo-i-buttersäure, einer „in dicken, oft centimetergrossen, glasglänzenden Tafeln krystallisierenden Substanz". Man sollte annehmen, dass bei dieser Reaktion das Aceton durch Acetaldehyd ersetzt werden könnte, wodurch eine Methode zur Darstellung des entsprechenden Hydrazo-

1) Ann. 290, 22.

propionsäurenitrils gegeben wäre. Acetaldehyd, Cyankalium und Hydrazinsulfat reagieren in der That auf einander und zwar unter grosser Wärmeentwicklung und Ausscheidung eines Öls, das sich leicht ausäthern lässt, aber, trotzdem es zähflüssig wird, nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Es entfärbt Bromwasser ohne Gasentwicklung und beim Kochen im Wasser wird Blausäure reichlich abgespalten. Ein Versuch, das Nitril durch die Einwirkung von Blausäure auf Acetalazin $CH_3CH:NN:CHCH_3$ darzustellen, lieferte eine nicht krystallisierende Flüssigkeit von derselben Beschaffenheit wie das Reaktionsprodukt von Aldehyd, Cyankali und Hydrazinsulfat. Acetalazin ist meines Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben worden, höchst wahrscheinlich, weil die Darstellung desselben im Zustande der Reinheit als eine Unmöglichkeit erscheint. Dennoch wird diese Substanz unzweifelhaft gebildet, wenn man Hydrazinsulfat und Aldehydammoniak in wässeriger Lösung auf einander wirken lässt. Man kann dieselbe durch Extrahieren mit Äther als ein farbloses, leicht bewegliches und zersetzliches Öl isolieren, das bei der Destillation im vollkommensten durch die Bunsenpumpe zu erzielenden Vakuum vollständig verschwindet, wahrscheinlich indem es sich nach der Gleichung

$$CH_3CH:NN:CHCH_3 = CH_3CH:CHCH_3 + N_2$$

in gasförmige Zersetzungsprodukte auflöst.

Das auf diese Weise dargestellte unreine Acetalazin reagiert heftig mit Blausäure und das nach der weiter unten angegebenen Methode esterifizierte Reaktionsprodukt liefert den Hydrazopropionsäureester in geringer Ausbeute. Nachdem alle zum Zwecke der Isolierung des Nitrils der Hydrazopropionsäure unternommenen Versuche fehlgeschlagen waren, gelang es endlich den entsprechenden Äthyl- und Methylester durch folgendes Verfahren darzustellen:

Man bedeckt 10 g Hydrazinsulfat (1 Molekül) mit sehr wenig Wasser, gibt 8,2 g (1 Molekül) Natriumcarbonat dazu und erwärmt das Ganze schwach auf dem Wasserbade, solange sich Kohlensäure entwickelt. Auf diese Weise erhält man eine konzentrierte Lösung von Hydrazin, die zur Bewerkstelligung der Reaktion dem schwerlöslichen Sulfat vorzuziehen ist. Diese Lösung von Hydrazin versetzt man mit 9,4 g Aldehydammoniak (2 Moleküle) und 10 g Cyankali (etwas mehr als 2 Moleküle) und tropft dann in diese unter einem gut ziehenden Abzuge auf 40 bis 50° erwärmte Mischung

Exactly 2 Mol

durch ein Kühlrohr in ziemlich raschem Strome unter kräftigem Umschütteln 14 g (2 Moleküle) Schwefelsäure. Das Gemisch erwärmt sich bis zum Sieden und die Flüssigkeit nimmt eine rötlichbraune Färbung an. Nachdem man alle Schwefelsäure zugegeben, kühlt man den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Zum Zwecke der Verseifung kann man entweder die Mischung unter Kühlung mit Salzsäuregas sättigen oder weit bequemer das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure zusetzen. Zur Überführung des Nitrils in das beständigere Amid lässt man die Lösung zwei Tage hindurch stehen und verdampft dann die Salzmasse bis zur Trockne auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird zur Bewirkung der Esterifizierung mit in Salzsäuregas gesättigtem Alkohol aufgenommen. Nach zweitägigem Stehen wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die freie Mineralsäure mit einem Überschuss von Kaliumcarbonat neutralisiert und die alkalische Lösung mit Äther dreimal ausgeschüttet. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man den schön krystallisierenden Ester nur in 5 % der theoretischen Ausbeute mit dreimal so viel von einem flüssigen Nebenprodukte beigemengt. Bei Anwendung grösserer Mengen Hydrazinsulfat bei der Darstellung des Hydrazoesters blieb die prozentuale Ausbeute weit hinter der bei Anwendung von 10 g erzielten zurück. Der Ester krystallisiert in langen, dünnen Prismen, ist löslich in allen Lösungsmitteln und kann sehr schön aus Ligroin, Benzol und Wasser umkrystallisiert werden. Für die Analyse wurde der Körper bis zur Schmelzpunktkonstanz umkrystallisiert. Er schmilzt unzersetzt bei 78°. Siedepunkt (im Siedepunktröhrchen) 245° bei 750 mm Druck.

0,0775 g gaben 8,4 ccm N bei $8^1/_2{}^0$ und $709^1/_2$ mm Druck.
0,0918 g gaben 0,1739 CO_2 und 0,0732 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4$:	Gefunden:
C 51,72	51,66
H 8,62	8,86
N 12,07	12,16.

Darstellung des Hydrazopropionsäureäthylesters aus Hydrazinpropionsäure.

Man giesst unter Umrühren eine konzentrierte wässerige Lösung von 1 g Hydrazinpropionsäure, mit 1 Molekül Salzsäure versetzt, in eine warme, konzentrierte wässerige Lösung von 1 Molekül Al-

dehydammoniak und 1 Molekül Cyankali. Versuche zur Isolierung des Mononitrils der sich bildenden Hydrazo-α-propionsäure

$$CH_3CHNHNHCHCH_3$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad|$$
$$\quad CN\quad\quad COOH$$

wurden nicht angestellt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gesättigt und nach zweitägigem Stehen nach der gewöhnlichen Methode mit alkoholischer Salzsäure esterifiziert. Die Ausbeute an Hydrazoester war keineswegs eine gute, immerhin aber reichlich genug, um durch den Schmelzpunkt die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse die Identität desselben mit dem aus Hydrazinsulfat dargestellten Hydrazopropionsäureäthylester festzustellen.

α-Hydrazopropionsäuremethylester.

$$CH_3CHNHNHCHCH_3$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad|$$
$$COOCH_3\ \ COOCH_3$$

Der Methylester wird in ähnlicher Weise aus Hydrazinsulfat dargestellt wie der Äthylester und wie dieser am besten durch Krystallisieren aus Ligroin gereinigt. Er schmilzt unzersetzt bei 93° und siedet (im Siedepunktröhrchen) unter 720 mm Druck bei 220°.

0,2606 g gaben 31,3 ccm N bei $9^1/_2{}^0$ und 722 mm Druck.
0,3433 g gaben 0,5905 CO_2 und 0,2420 H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4$:		Gefunden:
C	47,06	46,91
H	7,84	7,83
N	13,73	13,68.

Mono-Benzoylderivat des Hydrazopropionsäuremethylesters.[1])

$$CH_3CHNNHCHCH_3$$
$$\quad\quad\quad\quad|$$
$$COOCH_3\ \ COC_6H_5\ \ COOCH_3$$

Man löst 0,82 g Hydrazomethylester in ein wenig Benzol und gibt 0,337 g Natriumbicarbonat und 0,561 g Benzoylchlorid hinzu. Die Mischung wird eine halbe Stunde hindurch auf dem Wasserbade unter Rückflusskühler erwärmt, worauf man die Benzollösung von dem

1) Mit Herrn H. B. Decherd dargestellt.

Kochsalze abfiltriert. Beim Verjagen des Benzols bleibt das feste Benzoylderivat als eine weisse krystallinische Masse zurück. Zur Reinigung wurde dieselbe aus Ligroin und dann aus 10 proz. Alkohol umkrystallisiert. Im reinen Zustande schmilzt die Substanz bei 74° zu einer klaren Flüssigkeit. Das Benzoylderivat schmilzt beim Erwärmen in Wasser, worin es schwer löslich ist. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigäther und Chloroform.

0,1937 g gaben 16,6 ccm N bei $24^1/_2$° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{20}N_2O_5$:	Gefunden:
N 9,09	9,37.

Dimethylester des Propionsäurehydrazons der Brenztraubensäure.

$$\begin{array}{l} CH_3CHNHN:CCH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \quad\;\; COOCH_3 \;\; COOCH_3 \end{array}$$

Man löst 1,53 g (1 Molekül) Methylester in ein wenig heissem Wasser, kühlt die Lösung ab und gibt 0,414 g ($^3/_5$ Molekül) Schwefelsäure hinzu. Zum Zwecke der Oxydation werden dann 0,474 g ($^2/_5$ Molekül) Kaliumpermanganat langsam unter sorgfältiger Kühlung eingetropft, worauf schliesslich noch etwas Schwefelsäure zugegeben wird. Nachdem die Mischung einige Zeit hindurch gestanden, war alles Mangansuperoxyd aufgelöst. Beim Ausäthern und Verdampfen des Äthers werden 0,5 g eines Körpers erzielt, der sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin als rein erwies. Schmelzpunkt 87°. Unter dem Mikroskop zeigt der Körper eine tafelförmige Ausbildung. Die Endflächen der Tafeln sind zugespitzt. Der aus demselben Lösungsmittel (Ligroin) umkrystallisierte Hydrazopropionsäuremethylester weist eine ganz andere Krystallform auf. Er besteht aus langen, dünnen Prismen ohne Endflächen. Der Hydrazoester ist auch leichter löslich in Ligroin als der Hydrazonester. Das Oxydationsprodukt krystallisiert sehr schön aus Wasser und ist ferner leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Alkohol.

Ausbeute: 0,328 g aus 0,5 g Hydrazoester.

0,0930 g gaben 11,6 ccm N bei 19° und 748 mm Druck.

0,1725 g gaben 0,3027 CO_2 und 0,1079 H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C 47,52	47,86
H 6,93	6,94
N 13,86	14,11.

Wird der Hydrazoäthylester wie oben angegeben oxydiert, so liefert er eine Flüssigkeit, von deren weiterem Studium wegen Mangels an Material Abstand genommen werden musste.

α-Hydrazopropionsäure.

$$CH_3CHNHNHCHCH_3$$
$$\quad\;|\qquad\quad|$$
$$\quad COOH \quad COOH$$

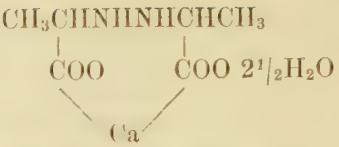
Man erhält die Hydrazosäure aus dem Ester durch einfache Verseifung mit Baryt. Beim Ausfällen des Baryts empfiehlt es sich, die Barytlösung in die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zu bringen und nicht umgekehrt zu verfahren, da sonst das Baryumsulfat immer unfiltrierbar ausfällt und die Isolierung der Säure fast unmöglich ist. Man erhält die Säure stets in etwas schmierigem Zustande. Zur Reinigung kocht man sie einige Zeit hindurch mit Alkohol und Äther, löst sie darauf in einem Probierrohr in der kleinsten Menge Wasser und gibt ihr gleiches Volumen absoluten Alkohols und schliesslich gerade genug Äther, um eine Trübung zu bewirken, hinzu. Nach etwa zwei Stunden erstarrt der Inhalt des Probierrohrs zu einem Krystallbrei. Aus konzentrierter wässeriger Lösung krystallisiert die Säure als eine verfilzte Masse von mikroskopischen Nadeln. Die reine Säure beginnt sich bei 180° zu bräunen, um erst bei 198° unter Gasentwicklung zersetzt zu werden.

0,2331 g gaben 34,6 ccm N bei 19° und 722 mm Druck.
0,0464 g gaben 0,0694 CO_2 und 0,0296 H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_4$:		Gefunden:
C	40,91	40,79
H	6,82	7,09
N	15,91	16,19.

Kalksalz der Hydrazopropionsäure.

Wie die Semicarbazidpropionsäure löst auch die Hydrazosäure kohlensauren Kalk in der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäure leicht auf. Giesst man die konzentrierte Lösung in absoluten Alkohol, so wird das Salz als eine fein krystallinische weisse Substanz ausgeschieden. Eine Kalk- und Stickstoffbestimmung lieferten Zahlen, die ganz gut mit der Formel



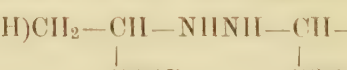
übereinstimmen. Möglicherweise liegt hier jedoch ein basisches Salz vor, da Thiele und Heuser[1]) die entsprechende Hydrazo-i-buttersäure einbasisch fanden. Aus Mangel an Material wurde keine Krystallwasserbestimmung gemacht. Die Substanz schmilzt noch nicht bei 270°.

0,1151 g gaben 11 ccm N bei 17° und 753 mm Druck.
0,2212 g gaben 1159 $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_{10}N_2O_4)Ca\,2^1/_2H_2O$:		Gefunden:
N	10,81	10,98
Ca	15,41	15,41.

Methyl- und Ethylester[2]) der γ-Oxyvalerian-α-hydrazopropionsäure.

Bei der Darstellung der Hydrazoester aus Hydrazinsalzen erhält man immer flüssige Nebenprodukte in ungefähr doppelten Mengen derjenigen des festen Esters. Diese Substanzen destillieren im Vakuum bei einer nicht konstanten Temperatur unter teilweiser Zersetzung. Sie liefern die für die Hydrazofettsäuren charakteristischen unbeständigen Nitrosoverbindungen, reagieren mit Säurechloriden im Gegensatz zu den festen Estern schon in der Kälte sehr heftig und geben, wenn sie mit Ammoniak behandelt oder mit Baryt verseift werden, feste Substanzen, die sich schwer reinigen lassen. Ihr chemisches Verhalten, ihre Analyse sowohl wie ihre Synthese aus Hydrazinpropionsäure und Aldol scheinen anzudeuten, dass die genannten Nebenprodukte in der Hauptsache gemischte Hydrazoester der γ-Oxyvalerian- und Propionsäure sind nach der allgemeinen Formel



Wiederholte Molekulargewichtsbestimmungen, die an Destillaten vorgenommen wurden, deren Analyse der obigen Formel am nächsten

1) Ann. 290, S. 26.
2) In Gemeinschaft mit Herrn H. B. Decherd studiert.

kamen, ergaben stets zu niedrige Zahlen. Bestimmung des Molekulargewichts durch Gefrierpunkterniedrigung nach der Raoult'schen Methode mit dem Bekmann'schen Apparat in Benzollösung gaben Werte für das Ethylesternebenprodukt zwischen 200 und 220. Das berechnete Molekulargewicht für einen Körper der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3CH(OH)CH_2CHNHNHCHCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOC_2H_5 \;\; COOC_2H_5 \end{array}$$

ist 276. Dieser grosse Unterschied könnte jedoch unschwer einer schwachen Zersetzung zugeschrieben werden, die bei der Destillation stets stattzufinden scheint und das prozentuale Zusammensetzungsverhältnis nicht notwendigerweise in einem irgendwie erheblichen Grade beeinflussen würde. Überdies war die zur Verfügung stehende Menge dieser Nebenprodukte nie beträchtlich. Diese Körper zeigen Eigenschaften, die denjenigen ähnlich sind, welche die von v. Miller und Plöchl[1]) dargestellten Phenylhydrazo-γ-oxyvaleriansäurederivate aufweisen. Über das Nitril, dessen Darstellung in gereinigtem Zustande ihm nicht gelang, äussert sich v. Miller: „Bis jetzt konnte dasselbe nicht rein erhalten werden". Er isolierte unter Verseifung jedoch das Lacton

$$\begin{array}{l} CH_3CHCH_2CHNHNHC_6H_5 \\ \qquad\;\; | \qquad\quad | \\ \qquad\;\; O \text{———} CO \end{array}$$

Herr Decherd und ich beschäftigen uns gegenwärtig mit Lösungen des Amids und der Säure, die im Auskrystallisieren begriffen sind. Um aber diese Substanzen in genügender Menge für die Analyse zu erhalten, muss die Krystallisation monatelang fortdauern.

Um die obige Formel für die Nebenprodukte festzustellen, haben Herr Decherd und ich deren Synthese aus Hydrazinpropionsäure, Aldol und Cyankali, ähnlich der Synthese der festen Estern aus Hydrazinpropionsäure, Acetaldehyd und Cyankali, versucht. Das Verfahren war ähnlich dem bei der Darstellung der Hydrazopropionsäureestern aus Hydrazinpropionsäure. In dieser Weise erhält man ölige Substanzen, die den Nebenprodukten, so weit sie bis jetzt untersucht sind, ziemlich gut entsprechen.

Das unreine Ethylesternebenprodukt siedete unter 26 mm Druck zwischen 71 und 155°.

Der unreine Ethylester aus Hydrazinpropionsäure siedete unter 23 mm Druck zwischen 140 und 170°.

---

1) Ber. XXVII, 2, 1295.

Das Methylesternebenprodukt (höhere Fraktion) siedete bei 26 mm Druck zwischen 150 und 193°.

Der unreine Methylester aus Hydrazinpropionsäure siedete bei 26 mm Druck zwischen 150 und 193°.

Die höhere Fraktion des Ethylesternebenproduktes, durch mehrere Destillationen im Vakuum gereinigt, siedete unter starker Zersetzung im Siedepunktröhrchen bei ungefähr 217°. Der Ethylester aus Hydrazinpropionsäure und Aldol zeigte, als er in einem nebenstehenden Röhrchen erhitzt wurde, das gleiche Verhalten.

Analyse der Ethylesternebenprodukte:

I. 0,3278 g gaben 30 ccm N bei 16½° und 756 mm Druck.
II. 0,1202 g gaben 10 ccm N bei 7° und 753 mm Druck.
I. 0,3270 g gaben 0,6319 g CO_2 und 0,2417 g H_2O.
II. 0,1834 g gaben 0,3554 g CO_2 und 0,1354 g H_2O.

Berechnet für $CH_3CH(OH)CH_2CHNHNHCHCH_3$:		Gefunden:
	$COOC_2H_5$ $COOC_2H_5$	
C	52,17	52,70—52,85
H	8,69	8,21— 8,20
N	10,14	10,59—10,00.
O	28,98	

Analyse des Ethylesters aus Hydrazinpropionsäure, Aldol und Cyankali:

0,0940 g gaben 8,6 ccm N bei 22° und 751 mm Druck.

Berechnet für $CH_3CH(OH)CH_2CHNHNHCHCH_3$:		Gefunden:
	$COOC_2H_5$ $COOC_2H_5$	
N	10,14	10,23.

Analyse der Methylester aus Hydrazinpropionsäure, Aldol und Cyankali:

0,2198 g gaben 24 ccm N bei 24° und 751 mm Druck.

Berechnet für $CH_3CH(OH)CH_2CHNHNHCHCH_3$:		Gefunden:
	$COOCH_3$ $COOCH_3$	
N	11,29	12,09.

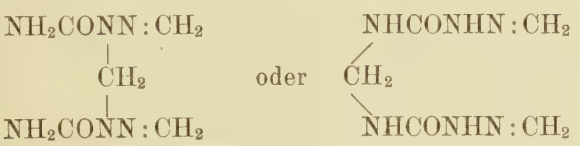
Reaktionsprodukt des Formaldehyds und salzsauren Semicarbazids.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Semicarbazid wurde studiert in der Hoffnung, Methylensemicarbazon

$$CH_2:NNHCONH_2$$

darstellen zu können. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich bei dem Versuche eine dem Reaktionsprodukt des Hydrazins und Formaldehyds ähnliche Substanz von nicht konstanter Zusammensetzung bildete [1]). Das Verhalten dieser Substanz gegen Blausäure stimmt jedoch durchaus nicht mit dem Verhalten überein, welches man mit Rücksicht auf die einfache Zusammensetzung des Methylensemicarbazons erwarten sollte. Gibt man 4proz. Formaldehyd in eine Lösung von salzsaurem Semicarbazid, so beginnt sich nach einigen Minuten eine gallertartige Substanz auszuscheiden, welche etwas später so fest wird, dass man das Gefäss, in welchem die Reaktion vorgenommen wurde, umstürzen kann, ohne dass die Substanz herausfällt.

Kocht man diese gallertartige Masse einige Zeit mit Wasser, so geht sie zum grössten Teil in Lösung, wahrscheinlich unter Zersetzung, da die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbt und stark nach Formaldehyd riecht. Zum Zwecke der Analyse wurde die noch feuchte, amorphe Substanz nicht mit Wasser gekocht, sondern einige Zeit in der Kugelmühle mit kaltem, wiederholt gewechseltem Wasser gewaschen. Die auf diese Weise dargestellte Substanz war nicht ganz chlorfrei. Zur Analyse wurde sie bei 95° zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Analyse stimmt annähernd auf ein wasserhaltiges Kondensationsprodukt aus 2 Molekülen Semicarbazid und 1 Molekül Formaldehyd von der Formel:



0,0801 g gaben 31 ccm N bei 12° und 715 mm Druck.
0,1182 g gaben 44,8 ccm N bei 10° und 717 mm Druck.
0,1051 g gaben 0,1171 CO_2 und 0,0547 H_2O.

Berechnet für $C_5H_{10}N_6O_2 + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
C	30,77	30,39
H	5,64	5,78
N	43,08	43,18, 42,71.

1) Ber. XXVI, 2360.

Die Reaktion wäre also ähnlich verlaufen, wie zwischen Formaldehyd und Phenylhydrazin:

$$2C_6H_5NHNH_2 + 3CH_2O = \begin{matrix} C_6H_5—NN:CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5—NN:CH_2. \end{matrix}$$ [1])

Nach Beendigung dieser Untersuchung, aber vor der Drucklegung, veröffentlichte H. Thomas Versuche über die Einwirkung von Semicarbazid auf Formaldehyd.[2]) Nach seinen Angaben entsteht aus Semicarbazidchlorhydrat und Formaldehyd ein normales Kondensationsprodukt $NH_2CONHN = CH_2$. Worauf das abweichende Resultat meiner Versuche zurückzuführen ist, ist noch aufzuklären.

Die Einwirkung von Blausäure auf das Reaktionsprodukt zwischen Formaldehyd und salzsaurem Semicarbazid.

Kommt dem amorphen Reaktionsprodukt zwischen Formaldehyd und Semicarbazid die obige Formel zu, so erscheint die Möglichkeit gegeben, dass es beim Stehen mit Blausäure ein Dinitril bilden würde gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} NH_2CONN:CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ NH_2CONN:CH_2 \end{matrix} + 2HCN = \begin{matrix} NH_2CONNHCH_2CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ NH_2CONNHCH_2CN. \end{matrix}$$

Die Formaldehydverbindung geht zwar beim Stehen mit 60 proz. Blausäure allmählich in Lösung und man erhält beim Verjagen der Blausäure im Vakuum über Natronkalk eine sehr schön krystallisierende Substanz, die aus Wasser und Eisessig umkrystallisiert, bei 127,5° schmilzt. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist jedoch noch nicht ermittelt worden. Dass dieselbe nicht das erwartete Nitril ist, unterliegt keinem Zweifel. Sie spaltet beim Kochen in Lösung keine Blausäure ab, reduziert weder Silber- noch Permanganatlösung und liefert keine Nitrosoverbindung.

1) Wellington und Tollenz, Ber. XVIII, 3300.

2) Bericht der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft. Siebenter Jahrgang, Heft 5.

Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:
0,1157 g gaben 45,6 ccm N bei $20^3/_4{}^0$ und 719 mm Druck.
0,0993 g gaben 39,8 ccm N bei 24^0 und 719 mm Druck.
0,2103 g gaben 0,4136 CO_2 und 0,0938 H_2O.
0,2475 g gaben 0,4870 CO_2 und 0,1116 H_2O.
0,2006 g gaben 0,3941 CO_2 und 0,0873 H_2O.

C 52,91—53,66—53,58
H 4,95— 5,01— 4,84
N 42,44—42,45.

Aus denselben ist eine irgend wahrscheinliche Formel nicht zu berechnen.

Das bei der Ausführung dieser Arbeit als Ausgangsmaterial benützte salzsaure Semicarbazid wurde nach dem Verfahren von Thiele und Heuser[1]) durch Reduktion von Nitroharnstoff[2]) dargestellt.

Es wurde gefunden, dass der aus Harn dargestellte salpetersaure Harnstoff nach einmaligem Krystallisieren aus Wasser zur Darstellung von Nitroharnstoff genügend rein war.[3]) Seltsamerweise fällt der so dargestellte Nitroharnstoff immer in Form eines gelben, fein krystallinischen und deshalb für die weitere Verarbeitung sehr geeigneten Pulvers aus, während dasselbe Produkt, aus technischem Harnstoff dargestellt, sehr langsam trocknet und dabei häufig äusserst schwer lösliche, dicke Klumpen bildet. Der aus Harn dargestellte Nitroharnstoff ist stets von gelber Färbung, aber diese Färbung verschwindet bei der Reduktion zu Semicarbazid. Die Ausbeute ist ungefähr gleich derjenigen, die bei der Anwendung technischen Harnstoffs erzielt wird.

1) Ann. 288, 311.
2) Thiele und Lachmann, Ann. 288, 281.
3) Mit Herrn S. F. Acree ausgearbeitet.